

SÉRIE A. N° 89

N° D'ORDRE 109

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

Par **Lucien PERRUCHE**

1^{re} THÈSE. — SUR UNE MÉTHODE NOUVELLE DE NITRATION DIRECTE
PAR LE PEROXYDE D'AZOTE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 Janvier 1921, devant la Commission d'examen

MM. CHABRIÉ,	<i>Président</i>
JEAN PERRIN,	} <i>Examinateurs</i>
BLAISE,	

PARIS

MARCEL-CHARLES VERNEAU & Cie, IMPRIMEURS

15, Rue Henri-Monnier

1921

SÉRIE A. N° 89

N° D'ORDRE 109

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

Par **Lucien PERRUCHE**

1^{re} THÈSE. — SUR UNE MÉTHODE NOUVELLE DE NITRATION DIRECTE
PAR LE PEROXYDE D'AZOTE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 Janvier 1921, devant la Commission d'examen



MM. CHABRIÉ,

Président

JEAN PERRIN, }

Examineurs

BLAISE, }

PARIS

MARCEL-CHARLES VERNEAU & Cie, IMPRIMEURS

15, Rue Henri-Monnier

1921

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen Molliard, *Professeur*. Physiologie végétale.

Doyen honoraire P. Appell.

Professeurs honoraires. {
P. Puiseux.
Vélain.
Boussinesq.
Bouty.

Professeurs {
Lippmann Physique.
E. Picard Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
Gaston Bonnier .. Botanique.
Kœnigs Mécanique physique et expérimentale.
Goursat Calcul différentiel et calcul intégral.
Haller Chimie organique.
Joanis Chimie (Enseignement P. C. N.).
Janet Electrotechnique générale.
Wallerant Minéralogie.
Andoyer Astronomie.
Painlevé Mécanique analytique et mécanique céleste.
Haug Géologie.
H. Le Chatelier .. Chimie générale.
Gabriel Bertrand .. Chimie biologique.
M^{me} P. Curie Physique générale.
Caullery Zoologie (Evolution des êtres organisés).
C. Chabrié Chimie appliquée.
G. Urbain Chimie minérale.
Emile Borel Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Marchis Aviation.
Jean Perrin Chimie physique.
G. Pruvot Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
Matruchot Botanique.
Abraham Physique.
Cartan Mécanique rationnelle.
Cl. Guichard Géométrie supérieure.
Lebesgue Application de l'analyse à la géométrie.
Lapicque Physiologie.
Gentil Géographie physique.
Vessiot Calcul différentiel et calcul intégral.
Cotton Physique théorique et Physique céleste.
Drach Mathématiques générales.
N Histologie.
N Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
N Physique.

Professeurs adjoints .. {
Leduc Physique.
Hérouard Zoologie.
Léon Bertrand .. Géologie.
Rémy Perrier ... Zoologie (Enseignement P. C. N.).
Lespiau Chimie.
Sagnac Physique théorique et Physique céleste.
Perez Zoologie (Evolution des êtres organisés).
Rabaud Biologie générale.
Portier Physiologie.
Blaise Chimie organique.
Pécharde Chimie (Enseignement P. C. N.).

Secrétaire Daniel Tombeck.

A mon Maître,

MONSIEUR C. CHABRIÉ

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551618_0050

PREMIÈRE THÈSE

SUR UNE

Méthode Nouvelle de Nitration directe

PAR LE

PEROXYDE D'AZOTE

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

Le premier, Sir William Crookes, dans une conférence à Bristol en 1898 et ensuite dans le "The Wheat Problem" publié en 1905 démontra, chiffres à l'appui, la nécessité d'un important développement des industries de l'azote en se plaçant simplement au point de vue de la nécessité de la culture intensive indispensable pour assurer l'alimentation des peuples si l'accroissement de leur population se maintenait au taux de cette époque.

A l'heure actuelle le problème reste entier.

La guerre survenue depuis a montré jusqu'à quel point l'Europe dépendait du Chili pour ses approvisionnements en nitrate et a mis en lumière d'une manière indiscutable la nécessité pour les peuples d'Europe d'avoir chez eux une puissante industrie de la fixation de l'azote atmosphérique.

Les grandes sources d'azote sont en somme au nombre de trois :

1° LES NITRATES NATURELS.— Ils sont localisés surtout au Chili qui en possède de formidables gisements. Toutefois les parties les plus riches ont été exploitées et il apparaît que les cours de 1914 ne peuvent s'abais-

ser. Avant la guerre cette industrie n'était pas remarquablement prospère et bon nombre d'usines ne donnaient que de médiocres résultats.

Les gisements de nitrates naturels de Bolivie et de Colombie sont infiniment moins importants.

2° LES GISEMENTS DE HOUILLE. — Ils constituent des réserves d'azote considérables, surtout si l'on envisage, comme il est probable, un développement des usines de distillation qui élèverait, dans une proportion correspondante, la production du sulfate d'ammoniaque.

3° L'AZOTE ATMOSPHERIQUE. — Il constitue une réserve inépuisable mais il faut, pour réaliser son emploi, le fixer à l'état d'acide nitrique ou d'ammoniaque.

Les procédés employés par l'industrie moderne pour la fixation de l'azote atmosphérique sont les suivants :

- 1°) Par l'arc électrique.
- 2°) Par la cyanamide calcique.
- 3°) Le procédé Haber et ses variantes.
- 4°) Le procédé au nitrure d'aluminium.
- 5°) Le procédé au cyanure.

En fait trois procédés sont actuellement en présence et ont, tous trois, la prétention de pouvoir assurer une complète indépendance pour la production des produits azotés, ce sont :

1°. Le procédé de synthèse de l'ammoniaque par la cyanamide. C'est lui qui, pendant la guerre, a été choisi en France par le Ministère de l'Armement et Fabrications de Guerre comme devant procurer la solution la plus rapide pour la fourniture de l'acide nitrique synthétique nécessaire à la fabrication des explosifs. Des usines très importantes ont été créées en France en vue d'une production annuelle d'ammoniaque correspondant à environ 100.000 tonnes annuelles d'azote fixé.

2°. Le procédé HABER pour la fabrication de l'ammoniaque à partir de ses éléments : azote hydrogène.

(on sait que les sels ammoniacaux peuvent ensuite être transformés en acide nitrique par oxydation catalytique de l'ammoniaque par l'oxygène de l'air. L'opération inverse, transformation des oxydes de l'azote en ammoniaque, n'a pas encore été réalisée industriellement, bien que les essais de laboratoire pour l'hydrogénation catalytique des oxydes de l'azote par l'hydrogène gazeux et le nickel réduit soient en bonne voie).

Les usines créées pendant la guerre par la Badische Anilin und Soda Fabrik pour l'utilisation du procédé Haber correspondent à la fixation annuelle de 150.000 tonnes d'azote.

3°. Le procédé de synthèse des oxydes d'azote par l'arc électrique. C'est le procédé employé aux usines de la Société Norvégienne de l'azote, à l'Usine nitratière de Soulom, aux Etablissements de la Nitrogène à la Roche de Rame.

Le procédé à la cyanamide et le procédé Haber ont tous deux et particulièrement ce dernier, le gros inconvénient à l'heure actuelle de consommer du charbon. On a pu penser un instant que les usines à azote par l'arc seraient un jour en état d'infériorité absolue. Il faut cependant remarquer que le procédé à l'arc est infiniment plus souple et peut s'appliquer notamment à des chutes d'eau de débits très irréguliers. Les recherches récentes effectuées par la Société l'Azote Français dans son Usine d'essais du Pecq sont concluants à cet égard. Ces essais montrent que les fours du type Guye peuvent s'allumer et s'éteindre comme une simple lampe à arc. Les avantages de cette souplesse d'utilisation sont énormes : des usines pourront être construites dans le but d'absorber les kilowatts des pointes des graphiques des Centrales électriques dont les débits ou la consommation sont irréguliers.

Aucune autre industrie électro-chimique ne peut s'accommoder des variations qui peuvent convenir à une batterie de fours à arc.

Le point faible du procédé à l'arc est la médiocrité du

rendement en oxyde d'azote par rapport à l'énergie électrique consommée. On sait que ces rendements sont de l'ordre de 55 à 65 gr. d'acide nitrique NO^3H par kilowattheure.

Une publication récente⁽¹⁾ annonce que des améliorations considérables de rendement ont été obtenues dans des essais industriels. Le chiffre de 90 gr. d'acide nitrique par kilowattheure a été atteint, contrôlé avec certitude. Ces résultats ont été obtenus en travaillant en circuit fermé avec de l'air sec suroxygéné.

D'autre part, la récupération des oxydes d'azote est un problème technique qui présente de grandes difficultés :

Les oxydes d'azote préparés au four électrique sont toujours dilués dans un excès d'air et généralement à une teneur de l'ordre de 1 à 2 % de NO^2 .

Les gaz des fours ont été traités en vue de l'obtention d'acide nitrique. La première méthode utilisée consiste à les faire réagir sur de l'eau pour transformer les oxydes d'azote en acide nitrique. On a pu constater que pour obtenir une absorption à peu près complète par l'eau des oxydes de l'azote ainsi dilués il faut mettre en œuvre un appareillage très développé, à tel point que les dernières portions ne peuvent être absorbées qu'en faisant usage d'alcalis : lait de chaux, solution de carbonate de soude, ce qui donne en fin de compte un mélange de nitrite et de nitrate, dans lequel le nitrite domine.

Le Professeur Guye de Genève a prétendu, avec juste raison, qu'il était plus rationnel aujourd'hui de considérer les gaz des fours à arc comme une nouvelle matière première de l'industrie chimique et de chercher à en tirer parti directement.

Il s'est appliqué à cette étude et a proposé de récupérer par liquéfaction par le froid les oxydes d'azote des gaz des fours. Le problème est compliqué de ce fait que les oxydes d'azote de ces gaz étant à une teneur très faible, la pression partielle sous laquelle ils se trouvent est très petite. Il en

(1) Ferdinand GROS (C.R. T. 170. p. 811. 1920)

résulte qu'il faut refroidir la masse gazeuse à une température très basse pour récupérer entièrement le peroxyde d'azote. Le calcul indique qu'avec des gaz à la teneur de 1 à 2 % de NO^2 en volume, la récupération à l'état de $\text{N}^2 \text{O}^4$ des 99/100 des oxydes de l'azote ne peut se faire qu'en refroidissant toute la masse gazeuse à -100° environ.

Depuis le moment où le Professeur Guye a exprimé pour la première fois cette théorie, l'industrie du froid artificiel a fait d'énormes progrès et l'obtention maintenant si facile des basses températures a orienté les études sur la récupération industrielle des oxydes de l'azote préparés au four à arc dans la direction prévue: leur condensation par le froid.

Des recherches ont été effectuées en vue de la condensation des oxydes de l'azote par refroidissement par détente des gaz sortant des fours à arc; des brevets ont été pris également dans ce sens.

L'usine d'essais de la Société l'Azote Français au Pecq dispose d'une installation de récupération par le froid. Cette installation comporte un dispositif entièrement nouveau (1) et la récupération des oxydes d'azote formée par l'arc a lieu sous forme de peroxyde d'azote liquide.

Il n'y a aucun doute que les usines de fixation industrielle de l'azote par l'arc utiliseront un jour la récupération par le froid, l'Usine nitratière de la Roche de Rame sera probablement équipée ainsi avant un an. Ces usines auront donc comme produit de fabrication du peroxyde d'azote.

Ce produit sera conservé et transporté à l'état liquide dans des récipients métalliques: fer ou aluminium.

Les usines de guerre qui ont manipulé en vue de la fabrication d'explosifs le peroxyde d'azote liquide savent que ce corps ne présentera pas de difficultés d'emploi et de maniement. Le peroxyde d'azote des fours à arc sera chimiquement pur alors que le produit préparé par voie chimique à partir des nitrates naturels contenait diverses impu-

(1) Brevets français N° 116. 293 du 18 Août 1919.

retés notamment du chlore. Dans ces conditions l'attaque des récipients sera rigoureusement nulle.

Il sera très facile de préparer les nitrates à partir du peroxyde d'azote ainsi produit et aussi de fabriquer l'acide nitrique à haut degré de concentration en employant le procédé du Professeur Guye : action de l'eau et de l'oxygène sur le peroxyde d'azote qui, dans des conditions déterminées donne de l'acide à 99,8 %.

Si le NO^2 devient la matière première de la fabrication de NO^3H , on se rendra compte que l'étude des nitrations faites directement sans passer par l'intermédiaire de la transformation du peroxyde d'azote en acide nitrique présentait le plus grand intérêt, aussi bien au point de vue scientifique, qu'au point de vue industriel.

C'est cette conception nouvelle de la récupération par condensation des oxydes de l'azote préparés au four à arc et de leur emploi comme matière première de l'industrie chimique qui a conduit à une étude en vue d'obtenir des nitrations directes de corps organiques.

On trouvera ici les premiers résultats obtenus dans cette voie.

TRAVAUX ANTÉRIEURS SUR LA NITRATION DIRECTE PAR LE PEROXYDE D'AZOTE

On peut trouver dans la littérature chimique quelques études sur l'action du peroxyde d'azote sur les composés organiques qui, dans certains cas, ont conduit à des dérivés nitrés.

LEEDS avait annoncé (Ber. 14-482) que le phénol traité par le peroxyde d'azote se transformait en acide picrique. Les recherches ultérieures d'autres chimistes ont démontré l'inexactitude de ce fait.

FRANKLAND et FARMER (Chem. Soc, T. 79, p. 1.363) ont publié un certain nombre de renseignements sur l'action du peroxyde d'azote sur les composés organiques, c'est ainsi qu'ils annoncent que le toluène et le benzène ne sont pas attaqués.

Ils ont même pu faire l'ébullioscopie de ces carbures en utilisant le peroxyde d'azote comme solvant.

Par contre ils signalent que la naphthaline est nitrée et qu'en présence d'un excès de peroxyde d'azote cette nitration va jusqu'à la dinitronaphtaline; le produit obtenu étant un mélange de dinitronaphtaline isomères.

FRANKLAND et FARMER signalent également que l'anthracène est transformée en anthraquinone, mais qu'il ne forme pas de dérivé nitré et que l'anthraquinone reste inattaquée en présence d'un excès de peroxyde d'azote. Cette transformation de l'anthracène en anthraquinone se fait même avec un excellent rendement. Il n'y a là qu'un phénomène d'oxydation, les gaz nitreux peuvent être réoxydés, liquéfiés ou employés à réoxyder une nouvelle quantité d'anthracène.

Ils décrivent la réaction violente qui se produit quand on traite le phénol par le peroxyde d'azote et ils exposent que si l'on opère lentement en traitant progressivement le

phénol par le peroxyde d'azote on obtient d'abord un mélange d'ortho et de paranitrophénol.

Ils constatent ensuite que ces corps se transforment ensuite en 2-4 dinitrophénol, mais qu'il ne se forme pas d'acide picrique comme LEEDS l'avait prétendu (Be. 1881 14-482).

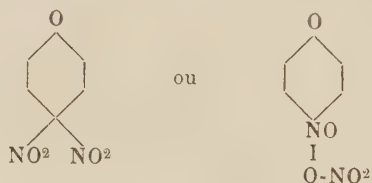
Ils indiquent également que l'acide benzoïque se dissout sans réaction dans le peroxyde d'azote.

Les travaux de ARMSTRONG et ROSITER ont étudié l'action du peroxyde d'azote sur le phénol (Chem. Soc. 1891 § 7, p. 92).

Ils ont déterminé que l'ortho et le paranitrophénol qui se forment dans la première phase de la réaction sont transformés par un excès de peroxyde d'azote en dinitrophénol 2-4, mais cet excès de peroxyde d'azote ne donne pas lieu à la formation ultérieure d'acide picrique.

ARMSTRONG et ROSITER ont observé également que l' α et le β -naphtol donnaient 75% de leur poids en nitronaphtol.

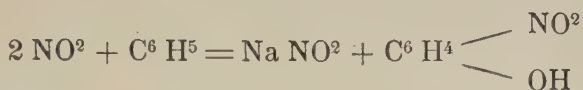
R. OLIVERI et TORTORICI (Gaz. Chim. Ital. 28-305) ont fait réagir le peroxyde d'azote sur la quinone oxime espérant obtenir le produit suivant :



Or la réaction marche dans un tout autre sens et il y a formation de dinitrophénol.

Ils ont effectué ces opérations notamment avec le nitrosophénol, le nitrosoorthocrésol, le nitrosothymol, le nitrosocarvacrol, le nitroso- α -naphtol, qui ont fourni les dérivés nitrés correspondants : dinitrophénol, dinitrocarvacrol, dinitronaphtol ou jaune de Martius. Ces réactions s'effectuent avec dégagement de bioxyde d'azote.

SCHALL (Be. T. 16, p. 1901 (4.883) signale que le phénate de sodium traité par le peroxyde d'azote en présence de sulfure de carbone donne des nitrophénols ortho et para :



HUBNER (Lieb. ann. T. 195 p. 7 et T. 198 p. 250) a traité par les vapeurs provenant de la décomposition du nitrate de plomb et qui sont un mélange d'oxygène et de peroxyde d'azote auquel il attribuait la formule $\text{N}^2 \text{O}^5$, l'acide salicylique qui a donné l'acide 5-nitrosalicylique.

SCHMIDT (Ber. 33-3.244) a transformé les naphtols en α et β -dinitro-naphtol par l'action des gaz nitreux sur des solutions étherées de naphtols.

Par l'action des gaz nitreux sur une solution de phénanthrène dans le benzène, SCHMIDT a obtenu plusieurs produits oxydés et nitrés dont le principal est le bismononitrodihydrophénanthrénoxyde qui, chauffé avec le méthylalcoolate de sodium, se transforme en mononitro-phénanthrène (Ber. 33-3261).

VISELSKY a obtenu par l'action des gaz nitreux sur la résorcine la monotrórésorcine (Ber. 4-619).

L'aniline traitée par le peroxyde d'azote donne quantitativement des cristaux de nitrate de diazobenzène (Witt. Ber. 12-2188 (1879)).

Cette réaction est excessivement violente ; elle est explosive si on opère avec l'aniline et le peroxyde d'azote liquide. Pour modérer la réaction il faut diluer les corps à réagir avec du sulfure de carbone.

Les amines substituées sont diazotées d'une manière analogue, mais les réactions sont moins vives.

Julius BERAND COHEN et HARRY THORNTON CALVERT (Chem. Soc. t. 71 p. 1050 et p. 1057) ont étudié l'action du peroxyde d'azote sur les alcools et ont déterminé

qu'il se formait des aldéhydes. Notamment que les alcools ortho-et paranitrobenzyliques étaient transformés en aldéhyde avec des rendements presque théoriques.

HAYDUCK (Be. T. 36 p. 2933) transforme par le peroxyde d'azote la vanilline en nitrovanilline.

En traitant par le peroxyde d'azote l'alizarine solide ou en dissolution dans la ligroïne ou l'éther, on l'a transformée en β -nitroalizarine ou orangé d'alizarine.

Enfin, par l'action du peroxyde d'azote sur les vapeurs de toluène à une température de 300 à 400° il se formerait du nitrotoluène à raison de 11 % de méta et de 89 % d'orthonitrotoluène (Chem. Fabrik Grüneau Landshoff et Meyer D. R. P. 207, 170),

Comme on le voit, le peroxyde d'azote, lorsqu'il réagit sur les composés organiques donne lieu principalement aux séries de réactions suivantes :

- 1) Des réactions d'oxydation, transformation des dérivés nitrosés en dérivés nitrés, transformation de l'anthracène en anthraquinone.
 - 2) Des nitrations : action sur la naphthaline, les phénols, l'alizarine.
-

PRINCIPE DE LA MÉTHODE DE NITRATION

PAR LE PEROXYDE D'AZOTE

Le principe de la méthode qui a été expérimentée consiste à faire agir l'oxygène comprimé et le peroxyde d'azote sur le corps à nitrer en présence d'une trace d'eau.

Dans ces conditions, il y a absorption d'oxygène et formation d'acide nitrique naissant suivant l'équation :



Cet acide naissant réagit sur le corps à nitrer en donnant un dérivé nitré et de l'eau qui décompose à son tour une nouvelle quantité de peroxyde d'azote et donne de l'acide nitrique. Le cycle de réaction recommence jusqu'à ce que l'on obtienne finalement un mélange de dérivé nitré et d'acide nitrique correspondant à l'eau libérée par la nitration et de peroxyde d'azote en excès.

On peut alors soit séparer le dérivé nitré par une méthode appropriée, soit utiliser le mélange de dérivé nitré et d'acide nitrique pour la formation des polynitrés, par exemple par addition d'acide sulfurique au mélange tel qu'il existe.

C'est ainsi que si l'on traite de la benzine par du peroxyde d'azote il n'y aura aucune réaction, même si l'on opère à chaud en faisant passer dans de la benzine bouillante chauffée au réfrigérant ascendant un courant de peroxyde d'azote gazeux, la benzine ainsi traitée n'entre pas en réaction. Elle redistille à point fixe en ne laissant au fond du ballon qu'un résidu excessivement faible représentant l'odeur de nitro-benzine.

Si on met en contact en tube scellé de la benzine et du peroxyde d'azote pendant plusieurs mois, on retrouve le carbure inaltéré.

Le même essai effectué avec du toluène montre égale-

ment que ce carbure est inattaqué. Cela d'ailleurs ne fait que confirmer ce qui avait été annoncé par Frankland et Farmer ⁽¹⁾.

Si, au contraire, on traite la benzine par un excès de peroxyde d'azote et en présence d'oxygène comprimé on la transforme intégralement en nitro-benzine.

L'appareillage un peu spécial qui a été utilisé pour ces recherches est décrit dans les pages suivantes.

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

Il importe pour débiter de donner quelques détails sur l'appareillage employé au laboratoire pour l'exécution des recherches qui seront décrites plus loin.

Pour l'étude des conditions de nitration de la benzine et, en général, des produits liquides, nous avons employé des tubes de verre de la forme indiquée sur le dessin ci-contre et munis d'un robinet et d'un joint plat rodé. L'appareil peut être gradué, mais s'il doit supporter une pression élevée il est préférable qu'il ne le soit pas, la graduation augmentant la fragilité. Les mesures des volumes de liquide sont alors effectuées très simplement en mesurant la hauteur du liquide dans le tube dont on a préalablement déterminé le diamètre.



Pour les essais sous pression il est indispensable que le robinet soit muni d'une petite presse serre-robinet. Pour relier l'appareil au tube de gaz comprimé ou à un appareil de distillation ou à une trompe à eau, s'il s'agit d'y faire le vide on effectue l'assemblage au moyen des joints plats rodés maintenus en place au moyen d'une petite presse à vis.

(1) Journ. Chem. Soc. 79 (1901) 1836.

Ces joints et la presse ont été décrits dans les *Archives des Sciences Physiques et Naturelles* (4) 27 p. 29 1909) et dans le *Journal de Chimie Physique* (Tome II, 1911 p. 295),

Pour le graissage des robinets et des joints rodés il n'est pas possible dans l'étude qui nous occupe d'employer la formule de Travers qui contient trop de caoutchouc et qui est fortement attaquée. Comme on le sait, les gaz nitreux agissent sur le caoutchouc en formant les nitrosites décrits par Harries. Ces corps n'ont aucun pouvoir lubrifiant.

Nous avons employé la formule suivante usitée au laboratoire du professeur Guye, de Genève, et qui a donné de bons résultats :

- 1 p. vaseline,
- 1 p. paraffine,
- 0,2 p. caoutchouc (para pur).

On prépare ce mélange à 120° en ajoutant le caoutchouc au mélange de vaseline et de paraffine fondu et remuant jusqu'à dissolution.

On peut aussi employer un mélange de vaseline et de paraffine que l'on fond à 100° et dans lequel on fait passer un courant de vapeurs de peroxyde d'azote jusqu'à refus. On obtient ainsi une graisse qui n'est plus sensible au peroxyde d'azote.

On peut également employer l'acide métaphosphorique visqueux qui n'est pas attaqué par le peroxyde d'azote. Malheureusement il a l'inconvénient d'absorber l'humidité ce qui fait que sa viscosité diminue et qu'il peut en tomber de petites portions à l'intérieur des appareils. Or, comme la marche de certaines réactions a été suivie par des dosages acidimétriques, ceux-ci risqueraient d'être faussés.

Le produit qui nous a donné les meilleurs résultats est le mélange de vaseline et de paraffine traité par le peroxyde d'azote.

Les appareils décrits ci-dessous sont très commodes pour toutes les réactions qui ne mettent en œuvre que des liquides.

Pour introduire les produits dans les tubes, le mieux est d'employer un petit entonnoir qui se confectionne très facilement en étirant un tube de verre de telle façon que la partie étirée soit assez fine pour pouvoir entrer dans le tube à robinet de l'appareil. La partie supérieure de l'entonnoir est rétrécie et terminée par des olives qui permettent de le relier par un caoutchouc à la canalisation d'air comprimé de telle sorte que si cela est nécessaire on peut par ce moyen chasser à l'intérieur du tube à réaction les produits préalablement placés dans l'entonnoir.

On peut aussi opérer de la façon suivante : le tube est relié à la trompe par le joint plat en verre. On y fait le vide, puis on ferme le robinet, séparé de la trompe et le renverse sur une capsule de porcelaine à fond plat contenant le liquide à introduire de telle façon que le joint plat du tube à réagir appuie légèrement sur le fond de la capsule. Il suffit alors d'ouvrir le robinet pour que le liquide monte dans le tube sous l'action de la pression atmosphérique.

Si l'on a plusieurs liquides à introduire successivement dans l'appareil, on refroidit le corps introduit en premier avec le mélange acétone et neige carbonique, dans ces conditions, il y a généralement congélation. On fait alors de nouveau le vide dans l'appareil et continue à introduire les autres produits comme précédemment.

Cette méthode de remplissage est beaucoup moins bonne que la première, il est plus difficile d'introduire une quantité exactement déterminée d'un liquide qu'avec l'entonnoir et l'air comprimé ; il reste toujours quelques gouttes de liquide au fond de la capsule et si les corps sont très volatils, comme c'est le cas du peroxyde d'azote, on en perd beaucoup par évaporation, il en résulte une grande incertitude sur les poids exacts introduits dans l'appareil.

Pour effectuer des réactions avec des corps solides ou avec des quantités de liquides importantes, nous avons employé un siphon en verre auquel nous avons adapté une monture comportant un robinet à pointeau permettant l'introduction facile de l'oxygène comprimé.

Les pressions d'oxygène introduit dans les appareils où nous opérions ont été déterminées par lecture du manomètre détendeur des tubes d'oxygène comprimé.

PRÉPARATION DU PEROXYDE D'AZOTE PUR

Pour éviter toute cause d'erreur nous avons répété nos expériences :

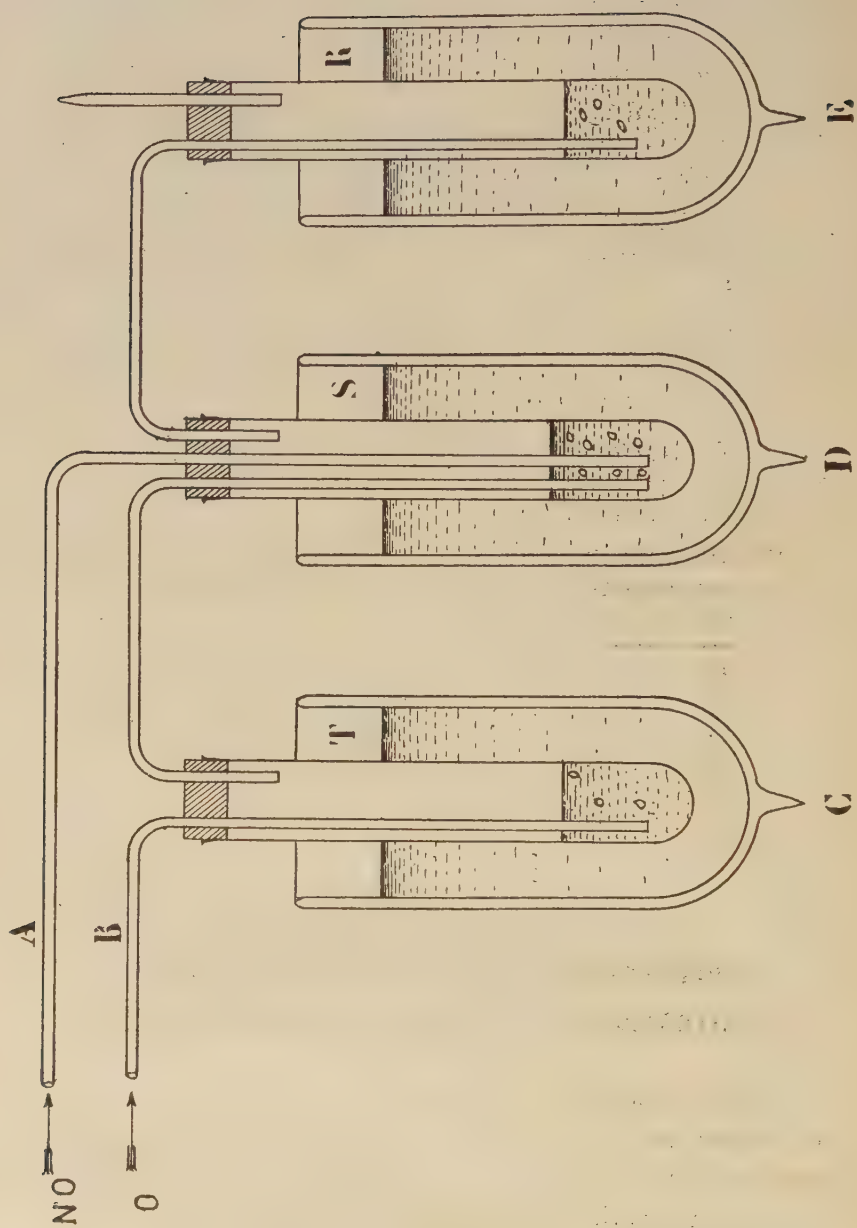
- 1°) Avec du peroxyde d'azote chimiquement pur.
- 2°) Avec du peroxyde d'azote préparé à partir du nitrate de soude du Chili et qui provenait de la Pyrotechnie du Pecq.
- 3°) Avec du peroxyde d'azote préparé au four à arc à l'usine d'essais de l'Azote Français.

Nous avons préparé le peroxyde d'azote chimiquement pur employé pour nos nitrations par union directe de bioxyde d'azote obtenu par l'action de l'acide nitrique sur le cuivre avec de l'oxygène. Le bioxyde d'azote et l'oxygène étaient purifiés par les méthodes classiques.

Pour effectuer cette préparation nous avons utilisé le dispositif représenté sur la figure n° 2. Ce dispositif se compose de trois tubes : T - S - R, refroidis par un mélange d'acétone et de gaz carbonique contenus dans des vases de Dewar. Le tube T est refroidi à une température de -9° environ, Le tube S de -30 à -35° et le tube R aux environs de -40° . On commence par faire arriver dans le tube S du bioxyde d'azote par le tube A. L'oxygène arrive par le tube B après avoir traversé le premier tube T, on s'arrange de façon à ce que le courant de bioxyde d'azote soit assez rapide pour que le liquide qui se condense dans le tube S soit constitué par un mélange d'anhydride azoteux et de peroxyde d'azote. Le liquide reste donc vert foncé.

Une partie du produit de la réaction de NO sur l'oxygène échappe à la condensation dans le tube S et vient se condenser dans le tube R.

Le tube S contient une certaine quantité de mélange



nitreux $\text{N}^2\text{O}^3 + \text{NO}^2$. On transvase cette quantité dans le tube T. L'oxygène qui passe seul alors dans le liquide oxyde complètement le N^2O^3 et transforme le tout en NO^2 . Cette oxydation se fait en entraînant une quantité notable de $\text{NO}^2 + \text{N}^2\text{O}^3$ qui vient à nouveau se condenser dans les tubes S et R.

L'avantage de ce dispositif est de ne pas perdre les produits nitreux formés, lors de l'oxydation finale par l'oxygène.

Le peroxyde d'azote pur ainsi obtenu a été renfermé dans de petites ampoules en verre scellées à la lampe et qui n'ont été ouvertes qu'au moment de l'emploi.

Pour se guider sur le degré de l'oxydation des mélanges $\text{NO} + \text{NO}^2$ qui sont ainsi préparés on peut se référer aux indications du tableau ci-dessous :

COMPOSITION DES MÉLANGES en pourcentage de poids		TEMPÉRATURE du COMMENCEMENT de cristallisation
NO^2	NO	
100	0	- 10° 5
91	9	- 18°
83	17	- 30° 5
80	20	- 37° 5
71	29	- 73°
63	37	-109°

PRÉCAUTIONS A PRENDRE DANS LES ESSAIS DE NITRATION DIRECTE PAR LE PEROXYDE D'AZOTE

Chaque fois que l'on fait un essai de nitration de matières organiques par mélange avec le peroxyde d'azote, on constitue une panclastite.

Les panclastites sont des explosifs excessivement dangereux à manier, et il est important de réaliser les essais en l'absence de ces risques.

Cela est extrêmement facile, car il suffit de réaliser des mélanges de peroxyde d'azote et de corps organiques, dans des proportions telles, que ces mélanges ne soient pas explosifs.

Pour cela il suffit de connaître les limites dans lesquelles un mélange de peroxyde d'azote et d'un corps organique combustible peut détoner sous l'influence d'une capsule au fulminate de mercure.

Ces limites d'explosion ont été déterminées expérimentalement pendant la guerre à la Pyrotechnie du Pecq.

Pour constituer une panclostite, le mélange doit contenir au minimum 47 % de peroxyde d'azote et au maximum 83 % de peroxyde d'azote.

En-dessous et en-dessus de ces proportions, il n'est pas possible de faire détoner même au fulminate de mercure. En d'autres termes, pour être explosifs, les mélanges doivent être composés relativement aux proportions du peroxyde d'azote entre les deux formules ci-dessous :

1° .- 47 % de NO^2 et 53 % de combustible.

2° .- 83 % de NO^2 et 17 % de combustible.

MONOGRAPHIES

NITRATION DES CARBURES et des DERIVÉS HALOGÈNES des CARBURES

1. - Benzène

Nous avons répété les essais de FRANKLAND & FARMER et avons pu nous convaincre que le peroxyde d'azote était sans action sur le benzène : Nous avons maintenu en contact dans des tubes scellés un mélange de 5 grammes de benzène et de 20 grammes de peroxyde d'azote ; ces tubes ont été ouverts après 6, 10 et 16 mois, nous n'avons constaté aucun dégagement gazeux et avons séparé par distillation fractionnée le peroxyde d'azote et le benzène inaltérés. Le ballon dans lequel nous avons opéré la distillation dégageait une très faible odeur de nitro-benzène.

Nous avons fait passer un courant de vapeur de Peroxyde d'azote dans du benzène maintenu en ébullition au réfrigérant ascendant. Nous avons maintenu l'ébullition pendant dix heures consécutives et avons pu constater qu'il n'y avait aucune réaction. Après l'opération le benzène était retrouvé inaltéré. Le ballon dégageait comme dans le cas précédent une très faible odeur de nitro-benzène. Ces traces de dérivé nitrés s'étaient formées par suite de la présence dans les appareils ou les produits mis en œuvre de traces d'acide nitrique ou d'eau que nous n'avions pu éliminer complètement malgré les précautions prises. En effet le fait simplement de transvaser du peroxyde d'azote à l'air humide suffit à introduire des traces d'acide nitrique.

Par contre nous avons transformé intégralement le benzène en nitro-benzène par l'action du peroxyde d'azote et de l'oxygène comprimé en présence d'une trace d'humidité.

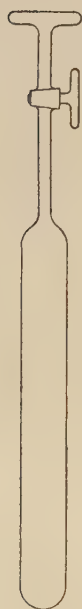
Dans un tube de verre muni d'un robinet comme ceux que nous avons décrits dans les pages précédentes, nous avons introduit le mélange suivant :

Peroxyde d'azote 22 grammes.

Benzène 5 grammes.

Eau 1 goutte.

Le mélange fait dans ces proportions n'est pas explosif.



On commence par introduire au moyen d'un tube de verre effilé les 22 grammes de peroxyde d'azote, puis par le même moyen 5 grammes de benzène pur additionné d'une goutte d'eau.

L'appareil est alors mis en communication avec le tube d'oxygène comprimé par l'intermédiaire d'un raccord plat rodé en verre et de la pince qui ont été décrits plus haut.

L'oxygène est introduit sous une pression de 3 à 3,5 kilogs.

On agite ensuite le tube de temps en temps.

Le mélange vert à l'origine prend rapidement une teinte rouge foncé. En même temps on observe que la réaction est accompagnée d'un dégagement de chaleur assez sensible, et l'absorption de l'oxygène est très rapide, au bout d'une demi-heure de contact on réintroduit de nouveau de l'oxygène de façon à maintenir la pression aux environs de 3 kilogs à 3 kilogs 5.

On observe que la couleur du mélange devient de plus en plus foncée et presque noire.

Trois heures après la mise en marche de l'opération on introduit à nouveau de l'oxygène pour ramener la pression à 3 kilogs 5 environ.

Après 35 heures de contact, la nitration est terminée, la coloration presque noire du mélange est devenue peu à

peu brun clair en même temps que le liquide a pris de la transparence.

Ce liquide est formé d'un mélange des trois corps suivants :

1° - Peroxyde d'azote.

2° - Acide nitrique.

3° - Nitro-benzène.

La réaction s'est effectuée suivant l'équation :



En effet si nous soumettons le mélange à la distillation fractionnée au bain-marie et que nous éliminons les dernières traces de peroxyde d'azote par quelques bulles d'oxygène, nous restons en présence d'un mélange équimoléculaire de nitro-benzène et d'acide nitrique fumant .

Ce mélange peut être traité de la façon suivante :

1°) On agite le mélange avec quelques cm³ de tétrachlorure de carbone, par repos il se sépare immédiatement deux couches l'une formée par l'acide nitrique, l'autre par une dissolution de nitro-benzène dans le tétrachlorure de carbone il est facile de séparer la nitro-benzine par la distillation fractionnée.

2°) Le mélange $\text{NO}^3\text{H} + \text{C}^6\text{H}^5\text{NO}^2$ est versé dans 25 cm³ d'eau, la nitro-benzine se précipite et l'acide nitrique se dissout dans l'eau. On peut le neutraliser par de l'ammoniaque ou du carbonate de soude ce qui permettrait de le récupérer si le peroxyde d'azote devenant la matière première de la fabrication de l'acide nitrique, on arrivait à employer industriellement la nitrification directe par le peroxyde d'azote et l'oxygène.

3°) Le mélange $\text{NO}^3\text{H} + \text{C}^6\text{H}^5\text{NO}^2$ peut être employé tel quel pour la fabrication du dinitro-benzène.

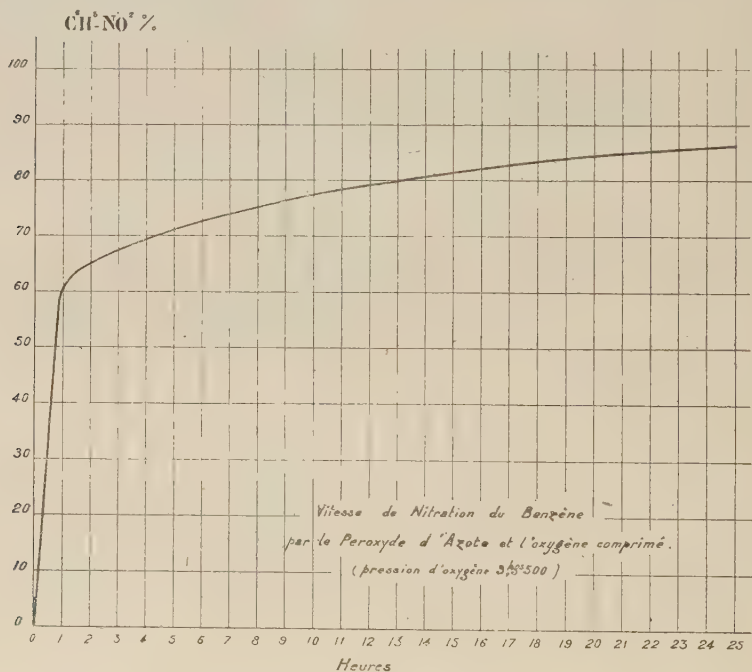
On ajoute 15 grammes d'acide sulfurique à 66° et on chauffe le tout à 130 - 140° pendant 20 minutes.

On laisse refroidir et verse dans l'eau en agitant. Le dinitro-benzène précipite, on l'essore et sèche.

4°) on peut ajouter au mélange une molécule de benzène et de l'acide sulfurique on peut obtenir ainsi, après chauffage, de la nitro-benzine avec la moitié de la consommation habituelle d'acide sulfurique.

En opérant sur les quantités de benzène et de peroxyde d'azote indiquées plus haut, nous avons régulièrement obtenu après 35 heures de contact et une pression de 3 kilogs 5 d'oxygène, 7 grammes 4 de nitro-benzène. La théorie indique 7 grammes 9, le rendement est donc de 93, 6 %.

En faisant des analyses successives pendant la nitration nous avons déterminé un certain nombre de points qui nous



ont permis d'établir la courbe de "Formation du nitro-benzène en fonction du Temps". Cette courbe a été déterminée pour une pression d'oxygène de 3 kilogs 5 et avec les proportions relatives de peroxyde d'azote et de benzène indiquées plus haut.

Comme on le voit. C'est pendant la première heure que la vitesse de la nitration est la plus grande, puisqu'elle dépasse 60 %. La courbe s'infléchit ensuite pour devenir asymptote à l'horizontale et ce n'est qu'au bout de 35 heures que le rendement approche environ 95 %.

Il faut noter que la vitesse de la nitration est nettement influencée par l'agitation, c'est-à-dire par un meilleur contact du liquide avec l'atmosphère d'oxygène comprimé. La courbe reproduite ici a été obtenue en agitant régulièrement le tube toutes les 5 minutes pendant la première heure, tous les quarts d'heure pendant les trois heures suivantes, puis en laissant pendant la nuit le tube horizontal de façon à assurer au liquide la plus grande surface de contact possible avec l'atmosphère d'oxygène comprimé.

L'élévation de la pression accélère la vitesse de nitration mais dans une très faible proportion, aussi nous avons préféré faire nos opérations sous des pressions de 3 à 5 kilogs, au maximum plutôt que de courir des risques inutiles d'accidents en manipulant des tubes de verre renfermant des gaz à pression élevée. L'élévation de la pression n'ayant pas d'avantage réel.

Le point le plus important pour réussir les nitrations par le peroxyde d'azote et l'oxygène est l'emploi d'un excès de réactif. On ne peut compter obtenir de résultats intéressants si l'on n'emploie au moins deux fois et demie la quantité de peroxyde d'azote théoriquement nécessaire pour la nitration.

Essai de Nitration du Nitrobenzène

Les essais que nous avons tentés avec les proportions habituelles de NO^2 , ne nous ayant donné aucun résultat, nous avons élevé ces proportions.

Nous avons employé notamment :

- 1) Nitrobenzène.....5 grammes.
Peroxyde d'azote.37 grammes.

soit plus de cinq fois la quantité théorique de peroxyde d'azote nécessaire.

2) Nitrobenzène.....5 grammes.

Peroxyde d'azote.75 grammes.

soit dix fois la quantité théorique de peroxyde d'azote nécessaire.

Ce dernier mélange a été maintenu six jours sous une pression de 4 kilogs, 5 d'oxygène. Pendant les six jours la coloration n'a pas varié sensiblement. On a chassé le peroxyde d'azote par ébullition, on a remarqué que le résidu n'avait pas augmenté de poids et que après solidification par l'acétone et la neige carbonique, il fondait complètement entre + 3 et + 4° et, que par conséquent il ne contient pas de quantités appréciables de métadinitrobenzène.

La formation du métadinitrobenzène par nitration par le peroxyde d'azote et l'oxygène comprimé ne semble donc pas praticable dans les conditions où nous avons opéré.

Ortho et Para - Chloronitrobenzène

Après divers essais nous avons employé les proportions suivantes :

Chlorobenzène.....	15 grammes
Peroxyde d'azote.....	35 grammes
Eau.....	1 goutte

Ce mélange correspond à 6 molécules de peroxyde d'azote pour une molécule de chlorobenzène, il a été soumis à une pression de 3 kilos d'oxygène pendant 24 heures.

Le mélange formé de deux couches est trouble au début de la mise en réaction, à la fin de la nitration il n'y a plus qu'une seule couche transparente. Le liquide est transvasé, chauffé au bain-marie à 50° pour distiller l'excès de peroxyde d'azote.

Le résidu est formé d'un mélange d'acide nitrique, d'ortho et de parachloronitrobenzène.

On le verse dans l'eau, le mélange des dérivés nitrés isomères se précipite. On lave à l'eau glacée, sèche dans une capsule de porcelaine.

On dissout le mélange dans le minimum d'alcool à 95° bouillant. Par refroidissement, le parachloronitrobenzène cristallise. P.F. = 82°.

L'orthochloronitrobenzène reste en dissolution. On le sépare en évaporant l'alcool au bain-marie. F.F. = 32°.

Le rendement théorique total en chloronitrobenzène isomères est de 21 grammes, nous avons obtenu 18 gr. 9, soit 90 %.

Ortho et Para — Bromonitrobenzène

Dans un siphon on introduit 30 grammes de bromobenzène, puis 62 grammes de peroxyde d'azote.

On introduit l'oxygène sous une pression de 3 kilos, 3 kil. 5, la nitration commence avec dégagement de chaleur, on refroidit le siphon dans l'eau.

On maintient pendant 24 heures la pression d'oxygène. Le liquide, d'abord vert foncé, est devenu brun rouge.

On chasse par distillation au bain-marie l'excès de peroxyde d'azote. Le produit restant est traité par l'eau, le mélange d'ortho et de para-bromonitrobenzène se précipite. On l'essore à la trompe et le sèche dans une capsule de porcelaine. Le rendement brut est de 35 grammes, soit 92 % du rendement théorique.

Par cristallisation dans l'alcool bouillant on sépare le dérivé para P.F. : 125° du dérivé ortho P.F. : 41°.

Toluène

La nitration du toluène par le peroxyde d'azote et l'oxygène comprimé demande certaines précautions. En effet, il y a attaque de la chaîne latérale et formation d'un peu d'acide benzoïque. Cette oxydation est d'autant plus sensible que l'on opère à une température plus élevée.

Nous avons employé :

Toluène	9 grammes
Peroxyde d'azote	50 grammes

Le mélange est maintenu sous une pression de 3 kil. $\frac{1}{2}$ pendant 48 heures.

Pendant toute la durée de l'opération le tube est maintenu aux environs de -5° par un mélange de glace et de sel.

Au bout de deux jours, on chasse au bain-marie l'excès de peroxyde d'azote. Il reste dans le tube un mélange constitué par de l'acide nitrique et des dérivés nitrés. On traite par l'eau et recueille le mélange d'ortho et para-nitrotoluène qui se sont formés.

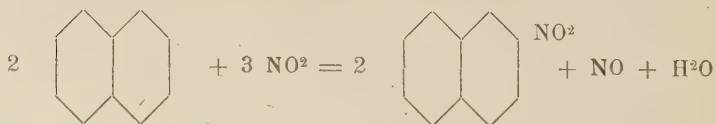
Par refroidissement on sépare le para-nitrotoluène qui constitue en moyenne 40 % en poids du mélange.

Le rendement en nitrotoluène brut n'a jamais dépassé 85 %. On peut le transformer en dinitrotoluène en traitant par l'acide sulfurique à chaud le mélange d'acide nitrique et de mononitrotoluène brut obtenu après élimination de l'excès de peroxyde d'azote.

Naphtaline

La naphtaline traitée par le peroxyde d'azote à froid donne de l' α -nitronaphtaline.

Le réaction se passe suivant l'équation :



On traite 8 grammes de naphtaline additionnée de 20 cm³ de chloroforme par 7 grammes de peroxyde d'azote dans 20 cm³ de chloroforme. On verse la solution de peroxyde d'azote goutte à goutte avec un entonnoir à

Brôme. Un dégagement régulier de peroxyde d'azote s'établit.

Quand la totalité du peroxyde d'azote a été introduite, on laisse une nuit en contact.

On chasse ensuite le chloroforme par distillation au bain-marie.

La nitronaphtaline brute qui reste est traitée par un courant de vapeur d'eau pour entraîner la naphtaline. Quand cette opération est terminée il reste de l' α -nitronaphtaline sensiblement pure PF. = 60° au lieu de 61° indiqué pour l' α -nitronaphtaline pure.

Dinitronaphtaline. — Si l'on traite la dinitronaphtaline ainsi obtenue par un excès de peroxyde d'azote, il y a formation de dinitronaphtaline, mais il n'est pas possible de dépasser un rendement de 60 % et le produit brut que l'on obtient commence à fondre aux environs de 110° . Nous avons employé jusqu'à 18 molécules de peroxyde d'azote pour une molécule de nitronaphtaline.

Par contre, par l'action du peroxyde d'azote et de l'oxygène comprimé, nous avons pu obtenir avec de très bons rendements la transformation en dinitronaphtalines.

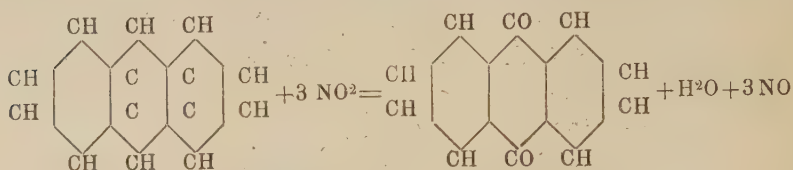
Nous traitons 10 grammes de mononitronaphtaline par 25 grammes de peroxyde d'azote dans un siphon et maintenons pendant 48 heures une pression d'oxygène de 3 kil. 5. Au bout de ce temps on chasse au bain-marie le peroxyde d'azote en excès et verse le résidu dans l'eau froide. La dinitronaphtaline se précipite, on la lave et la sèche. Le rendement en produit brut atteint 96 %.

La dinitronaphtaline brute est pulvérisée et traitée par le sulfure de carbone qui dissout la mononitronaphtaline, le rendement en dinitronaphtaline après le traitement est de 92 %.

Par traitement par l'acétone de la dinitronaphtaline ainsi obtenue, on élimine la dinitronaphtaline 1-8. Le dérivé nitré restant est cristallisé dans le toluène et donne de la dinitronaphtaline 1-5 pure fondant à 216° - 217° .

Anthracène

Le peroxyde d'azote réagit sur l'anthracène uniquement à la façon d'un oxydant et transforme ce carbure en anthraquinone : Cette réaction se fait avec dégagement de bioxyde d'azote. Ce bioxyde d'azote peut être oxydé et retransformé ainsi en peroxyde d'azote qui servira à oxyder une nouvelle quantité d'anthracène et ainsi de suite :



Nous avons vérifié très simplement cette réaction.

Nous avons traité 10 grammes d'anthracène par 25 grammes de peroxyde d'azote dans un ballon, nous avons laissé en contact une nuit, puis chassé par distillation l'excès de peroxyde d'azote ainsi que l'anhydride azoteux formé par la réaction.

Le produit restant dans le ballon est traité par de l'eau bouillante, essoré et séché. Le produit brut ainsi obtenu est broyé finement, puis on le fait bouillir avec une solution de soude à 5 % pendant une heure. Le résidu est séché et cristallisé dans l'acide acétique, on obtient ainsi de l'anthraquinone pure PF = 277°. Rendement 78 %.

NITRATION DES PHÉNOLS

Phénols

Armstrong et Rositer d'une part et Frankland et Farmer d'autre part, ont étudié l'action du peroxyde d'azote sur le phénol.

Ils ont montré que l'on pouvait obtenir avec un bon rendement 1° le mélange des dérivés ortho et paramononitrophénols et 2° avec l'emploi d'un excès de peroxyde d'azote du dinitrophénol.- (Principalement le dérivé nitré 1. 2. 4.)

Nous avons répété ces expériences en employant comme solvant le tétrachlorure de carbone qui présente sur le sulfure de carbone employé dans les travaux antérieurs l'avantage d'avoir un point d'ébullition plus élevé et celui de ne pas donner de mélange explosif.

On emploie pour ces nitrations 3 molécules de peroxyde d'azote pour une molécule de corps à nitrer. Il se dégage pendant la réaction du bioxyde d'azote qui pourrait être récupéré et retransformé en peroxyde d'azote si ce procédé de nitration des phénols venait à être employé dans l'industrie.

Nous avons vérifié que l'action du peroxyde d'azote même employé en très grands excès sur les dinitrophénols ne donnait pas lieu à la formation d'acide picrique.

Frankland et Farmer avaient déjà démontré que l'action du peroxyde d'azote sur le phénol conduisait à la formation du dinitrophénol mais qu'il n'y avait pas formation de dérivé trinitré.

Nous avons vérifié que du dinitrophénol maintenu pendant plus d'un an au contact de vingt fois son poids de peroxyde d'azote en tube scellé ne donnait pas lieu à la formation d'acide picrique.

Par contre nous avons pu transformer le dinitrophénol

en acide picrique par nitration du dinitrophénol par le peroxyde d'azote et l'oxygène comprimé, à la température ordinaire.

Dans un siphon nous introduisons dix grammes de dinitrophénol 1.2.4. nous ajoutons 100 grammes de peroxyde d'azote. La dissolution est complète et le liquide est limpide.

Ce mélange est soumis à une pression d'oxygène de 3 kilogs. Au bout de trois jours il commence à se déposer sur les parois du siphon des cristaux jaune pâle d'acide picrique. Au bout d'une semaine on ouvre le siphon et chasse l'excès de peroxyde d'azote par distillation. Le résidu est cristallisé dans l'eau. Le produit obtenu est de l'acide picrique sensiblement pur, il donne toutes les réactions caractéristiques. Point de fusion 121° , le trinitrophénol pur fond à 122° . Par entraînement à la vapeur d'eau on ne sépare pas de dinitrophénol.

Le rendement obtenu est sensiblement proche du rendement théorique : 97 %.

La vitesse de cette nitration est faible. La courbe de vitesse de la nitration a la même forme que celle du benzène indiquée plus haut. Au bout de trois jours la nitration atteint 85 % du dinitrophénol. Ce n'est qu'après 7 jours de contact que le rendement atteint 97 %.

Anisol

Nous avons pu préparer l'ortho et le paranitroanisol par nitration directe de l'anisol par le peroxyde d'azote, et l'oxygène comprimé.

Dans un siphon nous avons introduit :

10 grammes. Anisol.

50 grammes. Tétrachlorure de carbone.

en refroidissant, on ajoute 50 grammes de peroxyde d'azote, puis on traite par l'oxygène comprimé à 3 kilogs pendant 24 heures.

Au bout de ce temps, on chasse au bain-marie l'excès de peroxyde d'azote et le tétrachlorure de carbone.

Le résidu de la distillation est traité par l'eau, le mélange d'ortho et de para-nitroanisol est lavé à l'eau glacée, puis séché dans une capsule de porcelaine.

Par cristallisation avec très peu d'alcool on peut séparer
le para-nitroanisol. PF = 51°
 L'orthonitroanisol. PF = 9°

Rendement en produit brut. 90 %

Crésols

Le peroxyde d'azote réagit très vivement sur les crésols. Comme pour les phénols le terme de la nitration directe est le mélange des dinitrocrésols isomères.

Nous avons vérifié ce fait sur l'orthocrésol, le para-crésol et métacrésol.

Pour atténuer la violence de la réaction nous avons nitré des solutions étendues de crésols dans le tétrachlorure de carbone en même temps que l'on refroidissait pour que la température ne dépasse pas 10°.

Nous avons employé :

Orthocrésol 10 Grs.

Tétrachlorure de carbone 200 Grs.

Le peroxyde d'azote en dissolution à 25 % dans le tétrachlorure de carbone est versé goutte à goutte au moyen d'un entonnoir à robinet. Nous introduisons ainsi 15 grammes de peroxyde d'azote.

Après abandon d'une nuit il s'est déposé des cristaux jaunes que l'on essore. Le rendement brut est de 13 grammes. Par cristallisation dans l'alcool on obtient par refroidissement de belles aiguilles jaune pâle fondant à 86 - 87°.

Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau chaude, presque insolubles dans l'eau froide et peu solubles dans l'alcool. Ils sont constitués par de l'orthodinitrocrésol.

Nous avons nitré également :

Paracrésol	10 Grs.
Tétrachlorure de carbone.....	200 Grs.

Après une nuit de repos, il se dépose au sein du liquide des cristaux jaune clair. Rendement brut : 13 grammes.

On essore et cristallise dans l'eau alcoolisée. Le dérivé nitré ainsi obtenu fond à 81 - 82°. Il est constitué en majeure partie par du paradinitrocrésol. 3. 5 PF = 85°.

La nitration du métacrésol donne des produits moins bien définis. Il faut terminer en chauffant et l'on obtient une masse de cristaux bruns mal formés.

Nous avons traité par le peroxyde d'azote et l'oxygène comprimé les produits des nitrations précédentes : .

Dinitrocrésols.....	13 Grs.
Peroxyde d'azote.....	70 Grs.

La pression d'oxygène a été maintenue à 3 kilogs. Après quatre jours de contact, le peroxyde d'azote a été distillé, le résidu a été traité par l'eau, l'ensemble des cristaux obtenus a été dissous dans l'alcool chaud, après deux cristallisations successives on obtient des cristaux jaunes fondant à 105-106° et qui sont constitués par du trinitrocrésol. 2. 4. 6.

Résorcine

L'action du peroxyde d'azote sur la résorcine est excessivement vive : si l'on projette directement de la résorcine dans le peroxyde d'azote, il y a même production de flamme

Pour effectuer la nitration nous avons mis de la résorcine en suspension dans du tétrachlorure de carbone :

Résorcine.....	10 Grs.
Tétrachlorure de carbone.....	300 Grs.

Dans ce mélange on fait passer un courant de vapeur de peroxyde d'azote. La température s'élève rapidement en même temps que la résorcine prend une couleur foncée. Au bout d'un certain temps on peut ajouter le peroxyde d'azote

liquide sans provoquer la réaction on en ajoute 70 cm³ et place le mélange dans un siphon sous 3 kil. 5 de pression d'oxygène. On laisse 5 jours en contact. La teinte du produit s'éclaircit lentement. On chasse alors le peroxyde d'azote en excès par distillation, puis le tétrachlorure. Le résidu est précipité dans l'eau. Par cristallisation on obtient environ 5 grammes de trinitrorésorcine PF : 175°.

Les eaux mères sont très colorées, elles contiennent environ deux grammes d'acide exalique.

NITRATIONS DIVERSES

Acide Benzoïque

Le peroxyde d'azote est sans action sur l'acide benzoïque. Celui-ci traité par dix fois son poids de peroxyde d'azote en présence d'oxygène sous une pression de 3 kil. 5 à 4 kil. pendant une semaine a été récupéré sans altération.

Acide Salicylique

L'acide salicylique réagit très vivement sur le peroxyde d'azote. Il faut opérer en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone en refroidissant :

Acide salicylique..... 10 Grs.
Tétrachlorure de carbone..... 300 Grs.

Au début de la réaction on introduit le peroxyde d'azote en solution à 5 % dans le tétrachlorure de carbone. Cette introduction produit une élévation de température en même temps qu'il se dégage du bioxyde d'azote. Malgré le grand excès de tétrachlorure, la matière se prend en une masse blanche cristalline. A ce moment on peut ajouter 20 cm³. de peroxyde d'azote liquide sans élévation de température.

Cette masse blanche est essorée sur du coton de verre et lavée à l'eau glacée. Elle est formée par de petites aiguilles incolores, enchevêtrées, très fines, qui sont constituées par un mélange d'acide nitrosalicylique 1. 2. 5. et d'acide nitrosalicylique 1. 2. 3.

Pour séparer ces deux acides on opère par cristallisations fractionnées de leurs sels de sodium.

On traite la masse cristalline par une lessive de soude diluée et au bain-marie. On a entière dissolution en un liquide d'un beau rouge.

Par refroidissement, on obtient une pâte cristalline de nitrosalicylate de soude 2. 5. dont la masse essorée, est lavée avec un peu d'eau glacée puis d'alcool, on obtient ainsi des cristaux jaune orange assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool

Ces cristaux sont repris par 250 cm³ d'eau chaude et un excès d'acide chlorhydrique. Par refroidissement on obtient des cristaux blanc d'acide nitrosalicylique 1. 2. 5. pur fondant à 220°. Rendement 6 grs. 2 en acide pur.

Les eaux mères de cristallisation du nitrosalicylate de soude sont concentrées au bain-marie. Elles abandonnent par refroidissement environ 2 grammes de mélange de nitrosalicylate de sodium. Les eaux mères débarrassées de ces cristaux sont traitées par un excès d'acide chlorhydrique qui précipite une masse blanche volumineuse qui est essorée, lavée à l'eau glacée et remise à cristalliser. On obtient ainsi 3 grammes d'acide nitrosalicylique 1. 2. 3. cristallisé, blanc, virant au jaune par la chaleur et fondant ensuite à 142 - 143°. L'acide pur fond à 144°.

Nous avons essayé de pousser plus loin la nitration de ces corps par l'action du peroxyde d'azote et de l'oxygène comprimé.

Nous avons employé :

Acide nitrosalicylique 1.2.3. ou 1.2.5. 3 Grs.

Tétrachlorure de carbone..... 40 cm³.

Peroxyde d'azote..... 15 cm³.

Ces produits ont été introduits dans un siphon et soumis à une pression de 3 kilogs d'oxygène. Les cristaux primitivement blancs sont devenus jaunés. Après une semaine le siphon a été ouvert, le peroxyde d'azote et le tétrachlorure de carbone ont été chassés par distillation. La masse restante a été reprise par l'eau et cristallisée.

Le produit obtenu fond à 122°, il est constitué par de l'acide picrique cristallisé. (P.F. 122°,5, teint la soie et la laine, sel de potassium insoluble).

CONCLUSION

Nous résumerons ainsi les résultats que le présent travail nous a permis d'établir ou de confirmer ;

Nous sommes partis de cette idée que si le procédé de récupération des oxydes d'azote par le froid se développe industriellement, le peroxyde d'azote peut devenir dans certaines usines la matière première de la fabrication de l'acide nitrique concentré. Dans ces conditions nous avons recherché s'il n'était pas possible de réaliser certaines nitrations de corps organiques par l'emploi du peroxyde sans passer par sa transformation au cours d'une opération séparée en acide nitrique.

Nous avons vérifié que certains corps étaient susceptibles de donner par l'action directe à froid du peroxyde d'azote des dérivés nitrés : le phénol donne du dinitrophénol, la naphthaline de l' α -mononitronaphtaline, l'acide salicylique de l'acide 5-nitrosalicylique, le naphtol du dinitronaphtol, l'alizarine de la di-nitroalizarine.

Nous avons vérifié d'autre part que la benzine, le toluène, le chlorobenzène, etc., n'étaient pas modifiés par l'action du peroxyde seul. Nous avons de même constaté qu'il pouvait rester en contact sans élever leur degré de nitration avec le dinitrophénol, le nitroanisole, l'acide 5-nitrosalicylique, l' α -nitronaphtaline etc.,

Nous avons imaginé une méthode nouvelle qui consiste à mettre le corps à nitrer et le peroxyde d'azote en présence d'oxygène comprimé et d'une trace d'eau.

Dans ces conditions et spécialement en présence d'un excès de peroxyde d'azote nous avons obtenu la transformation de la benzine en nitrobenzine, du toluène en nitrotoluène, du chlorobenzène en ortho et parachloronitrobenzène du bromobenzène en parabromonitrobenzène. Nous avons pu transformer la naphthaline intégralement en dinitro-

naphtaline, le dinitrophénol en acide picrique, les dinitro-crésols en trinitrocrésols, la résorcine en trinitrorésorcine. Enfin, nous avons vérifié la transformation de l'anthracène en anthraquinone et constaté la transformation de l'acide 5-nitrosalicylique en acide picrique.

La plupart de ces réactions donnent des rendements élevés.

En résumé nous avons constaté que dans la plupart des cas l'action du peroxyde d'azote en présence d'oxygène comprimé et d'une trace d'eau sur le corps à nitrer était comparable à celle de l'acide nitrique à haute concentration avec toutefois, dans certains cas, une tendance un peu plus marquée des réactions secondaires d'oxydation. Toutefois cet inconvénient est considérablement réduit si l'on prend la précaution de maintenir à basse température les corps en réaction.

LUCIEN PERRUCHE

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Fixation de l'Azote atmosphérique.

Vu et approuvé :

Paris, le 9 Décembre 1920

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

MOLLIARD.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 9 Décembre 1920

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS

P. APPELL.

